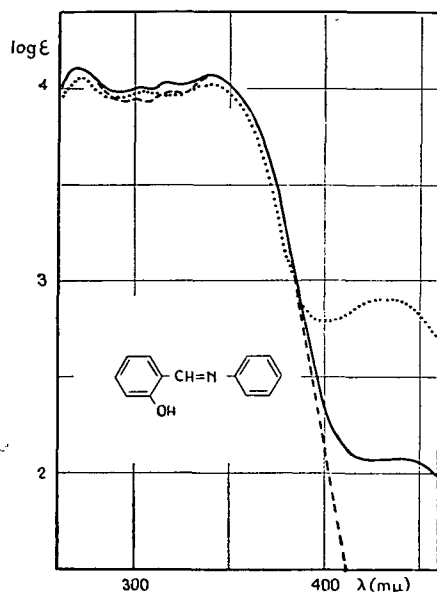


A SCHIFF-BÁZISOK ELNYELÉSI SZÍNKÉPÉBEN FELLÉPŐ OLDÓSZERHATÁSRÓL, III.

Sók befolyása az oldószerhatásra

Írta: NAGY PÁL

Előző közleményemben [1] a 2-oxi-, és 4-oxi-benzálanilin származékok alkoholos oldatának elnyelési színeképében tapasztalható oldószerhatást, és a molekulában levő szubsztituensek kapcsolatát vizsgáltam. Megállapítottam, hogy az anilinyűrűn szubsztituált származékok etanolban, ill. metanolban mért elősávintenzitása annál kisebb, minél inkább elektronszívó a szubsztituens. Ha a szubsztituens HAMMETT-féle σ értéke mintegy +0,45-nél nagyobb, elősáv nem tapasztalható. Nem jelenik azonban meg elektronküldő szubsztituens esetében sem, ha az aldehydyűrűn levő o-, vagy p-helyzetű OH-csoport éteresített. A kísérleti eredményeket két hidrogénhidrkötés kialakulásával, illetve ennek eredményeként poláris szerkezetű asszociátum keletkezésének lehetőségével értelmeztem. Az oldószerhatás ezen mechanizmusával — melyet a kristályszerkezeti vizsgálatok is támogatnak [2] — a kísérleti tapasztalatok értelmezhetők.

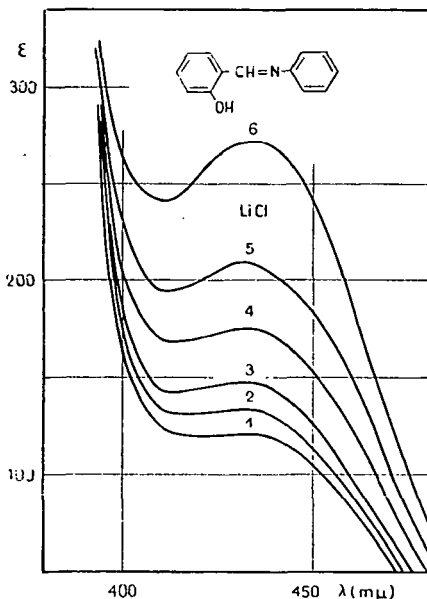


1. ábra: 2-oxi-benzál-anilin elnyelési görbéje hexánban (— —) abs. etanolban (—), 0,5 mól/lit Ca Cl_2 -ot tartalmazó abs. etanolban (...).

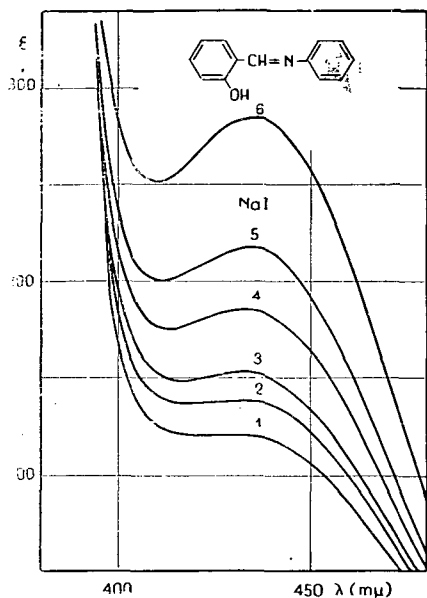
Aromás SCHIFF-bázisok képződésének kinetikai vizsgálata során tapasztaltam, hogy az elnyelési színekben oldószerhatásként megjelenő elősáv intenzitása sók jelenlétében nagymértékben emelkedik. Az 1. ábrán 2-oxi-benzál-anilin hexános, abs. etanolos és CaCl_2 -ot is tartalmazó abs. etanolos oldatának elnyelési görbáját tüntettem fel. Mint látható, az etanolban megjelenő új sáv intenzitása CaCl_2 hatására jelentősen emelkedik. A sáv helye változatlan, formája annyiban módosul, hogy az előtte levő minimum kifejezettebbé válik. Az elnyelési görbe rövidebb hullámhosszak felé eső részén a CaCl_2 jelenléte lényeges változást nem okoz.

Az eddigi vizsgálatok szerint, megfelelő körülmények között, az elősáv fellépte 2-oxi- és 4-oxi-benzál-anilinnak, illetve származékainak elnyelési színekében tapasztalható. Annak eldöntésére, hogy a CaCl_2 hatása csak az elősávval rendelkező vegyületeknél tapasztalható-e, megvizsgáltam 4-oxi-benzál-anilin, 4-nitro-benzál-anilin és benzál-4'-oxi-anilin elnyelési színekét abs. etanolos CaCl_2 oldatban. 4-oxi-benzál-anilinnél ugyanolyan hatás tapasztalható mint 2-oxi-benzál-anilinnél, míg a másik két SCHIFF-bázis elnyelési színekében a CaCl_2 nem okoz változást. Megállapítható tehát, hogy ezen sóhatás csak azoknál a SCHIFF-bázisoknál tapasztalható, melyeknek alkoholos oldatban felvett elnyelési görbéjében — az apoláris oldószerben meghatározotthoz képest — elősáv található.

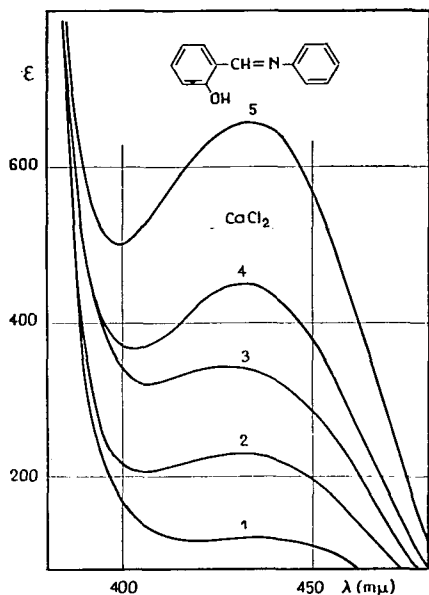
A CaCl_2 hatására bekövetkező elősávintenzitás növekedés más sók jelenlétében is tapasztalható, és e hatás a sókoncentráció függvényében fokozódik. A 2., 3., 4., 5., 6. ábrán 2-oxi-benzál-anilin és 4-oxi-benzál-anilin különböző koncentrációjú sók abs. etanolos oldatában meghatározott elnyelési görbéjét ábrázoltam. Az áttekinthetőség érdekében, az elnyelési görbéknek csak az elősávot tartalmazó szakaszát tüntettem fel. A sávmaximumnál mért moláris extinkciós koefficienseket 2-oxi-benzál-anilinre az 1. táblázat és 4-oxi-benzál-anilinre a 2. táblázat tartalmazza.



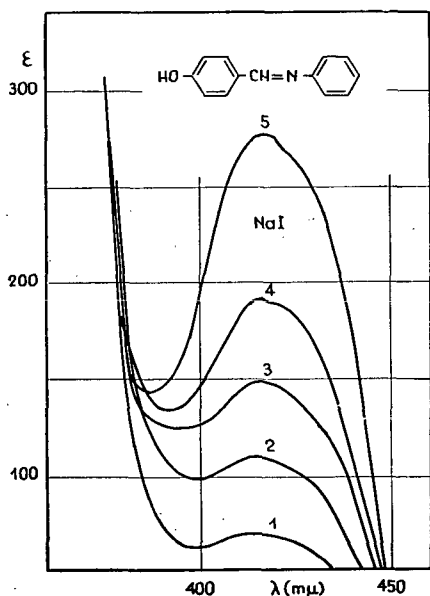
2. ábra: 2-oxi-benzál-anilin „elősávja” abs. etanolban (1), 0,1 (2), 0,2 (3), 0,4 (4), 0,6 (5), 1 (6) mól/lit. LiCl -ot tartalmazó abs. etanolban.



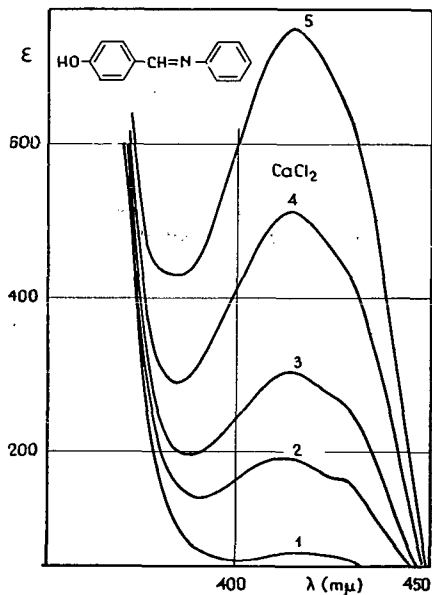
3. ábra: 2-oxi-benzál-anilin „előszávja” abs. etanolban (1), 0,1 (2), 0,2 (3), 0,4 (4), 0,6 (5) mól/lit. NaI-ot tartalmazó abs. etanolban.



4. ábra: 2-oxi-benzál-anilin „előszávja” abs. etanolban (1), 0,1 (2), 0,2 (3), 0,3 (4), 0,5 (5) mól/lit. CaCl₂-ot tartalmazó abs. etanolban.



5. ábra: 4-oxi-benzál-anilin „előszávja” abs. etanolban (1), 0,2 (2), 0,4 (3), 0,6 (4), 1 (5) mól/lit. NaI-ot tartalmazó abs. etanolban.



6. ábra: 4-oxi-benzál-anilin „előszávja” abs. etanolban (1), 0,05 (2), 0,1 (3), 0,2 (4), 0,3 (5) mól/lit. CaCl₂-ot tartalmazó abs. etanolban.

1. táblázat

[SCHIFF-bázis] = $2,5 \cdot 10^{-3}$ mól/lit.

[Só] mól/lit.	ϵ (436 m μ -nál)						
	LiCl	NaClO ₄	Na I	KI	CaCl ₂	Na-szali- cilat	Mg-ace- tát
0	120	120	120	120	120	120	120
0,05		127	130	127	176	125	
0,10	133	138	137		228		138
0,15						137	
0,20	147	150	152		336		158
0,30		166			448		
0,40	172		184				
0,50					652		
0,60	207		217				
1,00	270		284				
2,00			432				

2. táblázat

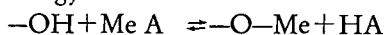
[SCHIFF-bázis] = $2,5 \cdot 10^{-3}$ mól/lit.

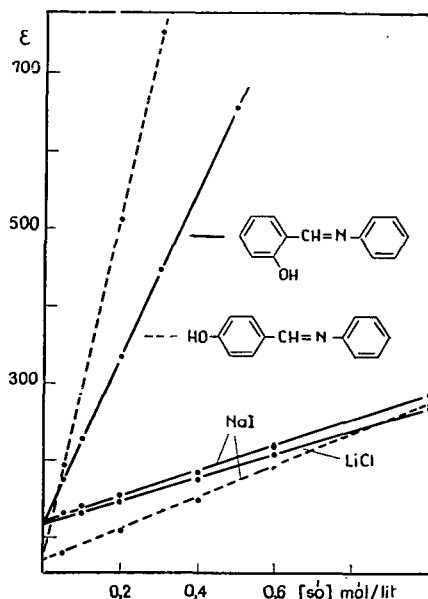
[Só] mól/lit.	ϵ (416 m μ -nál)			
	Na I	CaCl ₂	NH ₄ I	(C ₂ H ₅) ₄ NI
0	68	68	68	68
0,05	80,5	194		77
0,10	90	302		
0,20	107	512	135	
0,30		750		
0,40	148		182	
0,60	184		250	
1,00	275			

Ha a moláris extinkciós koefficienseket a sókoncentráció függvényében ábrázoljuk egyenes nyerhető (7. ábra).

Megvizsgáltam a sóhatást sóoldatok elegyében is. LiCl és CaCl₂ abs. etanolos oldatában változtatva a sók egymáshoz viszonyított koncentrációját, a 2-oxi-benzál-anilin 436 m μ -nál mért moláris extinkciós koefficiense lineárisan változik az elegy összetételével. Tehát a sók egymás hatását nem befolyásolják, illetve az egyes sók adott koncentrációjú oldatában meghatározott sávmelkedés, sóoldatok elegyében additive tevődik össze. A mérési eredmények a 8. ábrán láthatók, melyen a CaCl₂ és LiCl arányát moltörtben fejeztem ki. A sók összkoncentrációja 0,5 mól/lit. volt.

Az ismertetett sóhatást több feltételezéssel próbáltam értelmezni. Egyik lehetőségnek látszott az aldehidgyűrűn levő hidroxilcsoport és az alkalmazott só kölcsönhatása az alábbi egyenlet szerint:





7. ábra: Az elősávintenzitás változása sók etanolos oldatában, a sókoncentráció függvényében.

E folyamat azonban nyilvánvalóan annyira az alsó nyíl irányába tolódott, hogy hatása nem lehet számottevő, de más megfontolások és kísérleti tapasztalatok is ellentmondanak e feltevésnek. Ez esetben az OH-csoport mint hidrogéndonor nem tudna az oldószerrel hidkötést létesíteni, s így megszűnne az elősáv. (NaOH-dal a fenti folyamat lejátsszódik és ennek eredményeként az elősáv megszűnésével új sáv jelentkezik [3].) Továbbá, ha ezen folyamat okozná az elősáv emelkedését, gyenge sav sójának hatásosabbnak kellene lenni, márpedig az 1. táblázat adatai szerint ez nem tapasztalható. A fenti egyenlet szerint a sónak megfelelő sav, illetve hidrogénionok — ha a lehetséges elektrolitos disszociációt figyelembe vesszük — visszaszorítva a folyamatot csökkentenék a sóoldatban mért sávintenzitást. Meghatároztam 2-oxi-benzál-anilin elősávintenzitását Na-szaliciát jelenlétében, majd szalicilsavat adva az oldathoz, a sávintenzitás nem változott.

Megkísértem a jelenséget komplexképződéssel értelmezni. A SCHIFF-bázisok egyes típusai ugyanis, mint ismeretes könnyen képeznek komplex vegyületet, azonban nem látszik valószínűnek, hogy a sóhatást ilyen folyamat idézze elő. Nehézséget jelent a komplexképződés feltételezésénél, hogy a használt sók nagy része (NaClO_4 , NaI , LiCl , NH_4I , KI) általában nem rendelkezik komplexképző sajátossággal. A 4-oxi-benzál-anilin származékok is kevésbé hajlamosak a komplexképződésre, viszont az ismertett sóhatás ezen vegyületeknél is tapasztalható. A SCHIFF-bázisok színe komplexképződés alkalmával általában lényegesen módosul, míg a vizsgált jelenségnél az elősáv kivételével alig változik. Nincs összhangban a komplexképződéssel az a tapasztalat sem, hogy a sók által okozott sávemelkedés, a sókoncentráció lineáris függvénye a vizsgált intervallumban. A méréseknél a SCHIFF-bázishoz viszonyított sókoncentrációt nullától, mintegy ezerszeresig változtattam. Komplexképződés esetében

ilyen nagy sófeleslegnél telítési görbe mentén kellene változni a sávintenzitás-nak. Ezzel szemben, mint az 1. táblázatban látható, NaI esetében még közel kétezerszeres sófeleslegnél is lineáris az ϵ változása. Így legfeljebb csak erősen a komponensek irányába tolódtott egyensúlyi folyamatként tételezhető fel a komplexképződés. Ez esetben viszont, az elősáv moláris extinkciós koefficiensét, konstans sókoncentráció mellett, a báziskoncentráció változtatásával is módosítani lehetne. A kísérleti tapasztalatok szerint azonban az elősáv intenzitása a SCHIFF-bázis koncentrációjától csaknem független (3. táblázat).

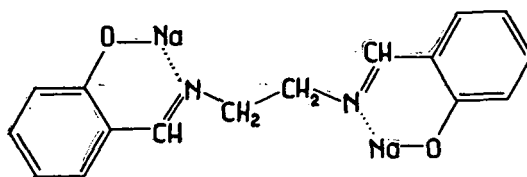
3. táblázat

[LiCl] = 0,1 mól/lit.

[B] mól/lit.	ϵ (436 m μ)
$1 \cdot 10^{-3}$	137
2,5 „	133
5,0 „	130
$1 \cdot 10^{-2}$	129

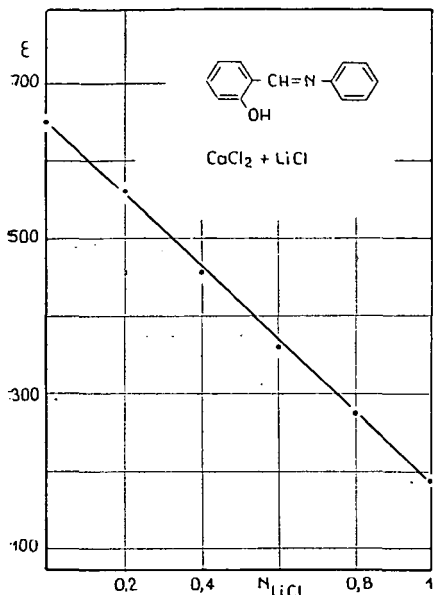
B = 2-oxi-benzál-anilin.

A sóoldatok elegyében végzett vizsgálatok is ellentmondanak a komplexképződésnek. Figyelembe véve ugyanis, hogy a Ca- és Li-ion komplexképző hajlama között jelentős különbség van, nem adódhatna össze additive a komponensek sávintenzitást növelő hatása CaCl₂ és LiCl elegyében. A fentiek alapján úgy vélem, hogy az adott esetben komplexképződés nem lehetséges. Megjegyzem ezzel kapcsolatban, hogy Kiss [4] foglalkozott a szalicilaldehid-etiléndiimin-Na-komplex vizsgálatával, melynek szerkezete véleménye szerint a következő:

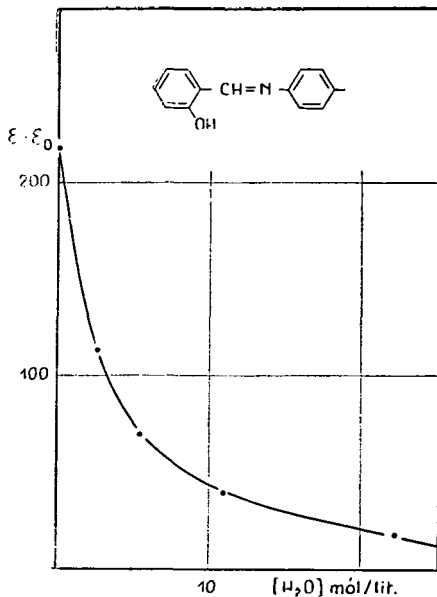


E vegyület azonban a SCHIFF-bázisból NaOH hatására keletkezik, míg az általam alkalmazott Na-sókkal nem állítható elő.

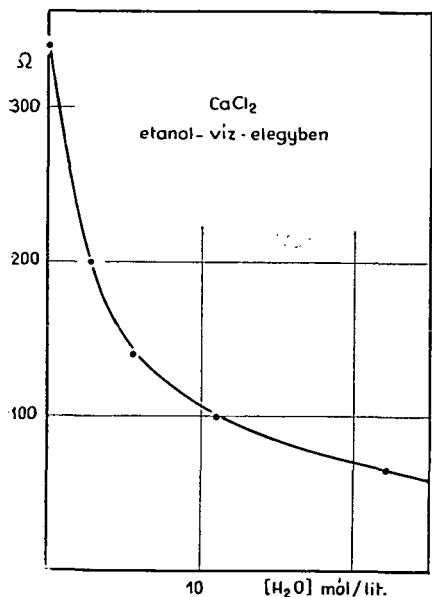
A CaCl₂, LiCl oldat elegyében nyert kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a vizsgált jelenséget nem a só kémiai, hanem fizikai hatására lehet viszszavezetni. Így értelmezhetőnek látszik, hogy egymás hatását nem befolyásolva, additive tevődik össze a sávintenzitás növekedés a komponensekre jellemző értékekből. Feltehető, hogy az ionkötésű sómolekulák erőtere változtatja meg az elősávnak megfelelő elektronátmenet valószínűségét, s így az eredeti sávintenzitást. Érdekes ezzel kapcsolatban, hogy etanol-víz oldószerkelegyen, a vízkoncentrációtól függően változik a sóhatás mértéke. Arra kívántam választ kapni, hogy a só alkotó ionok mérete hogyan befolyásolja az elősávintenzitásra kifejtett hatást. Abs. etanolban azonban a vizsgálat nem végezhető el,



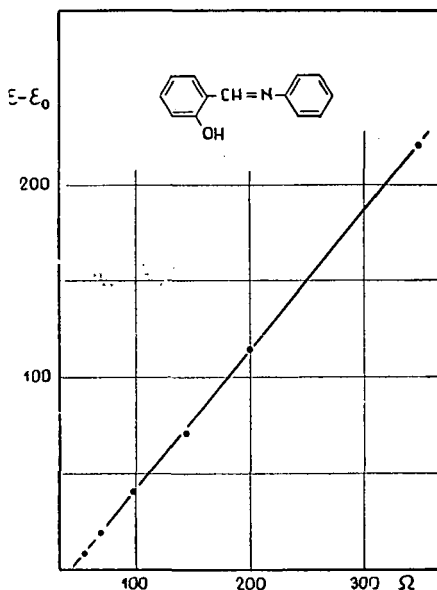
8. ábra: Az elsősavintenzitás változása $\text{CaCl}_2 + \text{LiCl}$ abs. etanolos oldatában.



9. ábra: Az elsősavintenzitás változása 0,2 mól/lit. CaCl_2 -ot tartalmazó etanol-víz-elegy-ben, a vízkoncentráció függvényében.



10. ábra: 0,2 mól/lit. CaCl_2 -ot tartalmazó etanol-víz-elegy ellenállásának változása a vízkoncentráció függvényében.



11. ábra: Az elsősavintenzitás változása 0,2 mól/lit. CaCl_2 -ot tartalmazó etanol-víz-elegy-ben, az oldat ellenállásának függvényében.

mert viszonylag kevés só rendelkezik megfelelő oldékonysággal. Ezért 50% víztartalmú etanol-víz-elegyben végeztem vizsgálatokat, s azt tapasztaltam, hogy a sóhatás ilyen oldatban elhanyagolhatóan kicsi. Különböző víz koncentráció mellett mérve az elősávintenzitást, megállapítható, hogy a sóhatás a vízkoncentráció növelésével kezdetben gyorsan csökken, majd fokozatosan nullához tart. A 9. ábrán 2-oxi benzál-anilinre 0,2 mól/lit. CaCl_2 -ot tartalmazó különböző vízkoncentrációjú etanol-víz elegyben, 436 $\text{m}\mu$ -nál mért sávemelkedést tüntettem fel. A sávemelkedést azonos összetételű, CaCl_2 -ot nem tartalmazó oldatban mért sávintenzitáshoz (ϵ_0) viszonyítottam. A görbe menetét figyelembe véve úgy látszik, hogy a CaCl_2 vízhatására bekövetkező elektrolytos disszociációja okozza a sóhatás csökkenését. Összhangban van ezzel az oldat ellenállásának változása a vízkoncentráció függvényében (10. ábra). A 11. ábrán a sávemelkedést az oldat ellenállásával szemben ábrázoltam, s mint látható, a mérési pontok jó közelítéssel egyenesre esnek. Ennek alapján valószínű, hogy a sóhatást csak a só molekulák képesek előidézni, és a disszociáció során keletkező ionok hatástalanok. Ha a sómolekulák alkotórészei más, nem-ionkötésű vegyületet is képeznek, az szintén nem befolyásolja az elősávintenzitást. Így ammóniumjodid, tetra-etil-ammonium-jodid sávemelkedést okoz, de etiljodid nem. Megállapítható tehát, hogy csak az ionkötésű molekulák képesek előidézni a tárgyalt jelenséget.

Előző közleményemben az elősáv megjelenését az oldószerhatására kialakuló poláris szerkezethez rendeltem. A sóhatást ennek figyelembevételével úgy lehet értelmezni, hogy a disszociálatlan ionkötésű sómolekulák, az oldószer hatására bekövetkező polarizációt fokozzák, s így nő az elősáv moláris extinkciós koefficiense. Ez esetben a sóhatás várhatóan annál nagyobb, minél polárisabb a bázis molekula abs. etanolban. A polaritás viszont, ugyancsak az előző közleményemben kifejtettek szerint, elsősorban az azometin-nitrogén elektronsűrűségétől, illetve a molekulában levő szubsztituensek minőségétől és helyétől függ. Ezt igazolja a 4. táblázat, amely néhány 4' helyzetben szubsztituált 2-oxi- és 4-oxi-benzál-anilin 0,2 és 0,4 mól/lit. NaI-ot tartalmazó abs. etanolos oldatban mért elősávintenzitás emelkedését tartalmazza. ϵ_0 a tiszta etanolban és ϵ a sóoldatban mért moláris extinkciós koefficiens.

4. táblázat

$$[\text{SCHIFF-bázis}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mól/lit.}$$

Sor-szám	Vegyület	λ_{max} ($\text{m}\mu$)	ϵ_0	ϵ	
				NaI=0,4 mól/lit.)	(NaI=0,2 mól/lit)
1.	2-oxi-benzál-4'-Cl-anilin	436	60	14,4	27,4
2.	2-oxi-benzál-anilin	436	120	32	64
3.	2-oxi-benzál-4'-metil-anilin	438	167	39	74
4.	2-oxi-benzál-4'-metoxi-anilin	430	187	45	83
5.	2-oxi-benzál-4'-oxi-anilin	438	262	52	100
6.	4-oxi-benzál-4'-Cl-anilin	416	29	20	37,6
7.	4-oxi-benzál-anilin	416	67	39	80
8.	4-oxi-benzál-4'-metil-anilin	420	89	49,5	98
9.	4-oxi-benzál-4'-oxi-anilin	425	142	65	122

Minél nagyobb az azometin-nitrogén elektronsűrűsége, annál jelentősebben növeli a NaI, az alkoholos oldatban megjelenő elősáv intenzitását.

A sóhatás értelmezése szempontjából lényeges lett volna annak megállapítása, hogy apoláris oldószerekben – hexán, benzol – sók hatására megjelenik-e az elősáv. Ezen vizsgálatokat azonban, miután a nevezett oldószerekben a sók általában nem rendelkeznek megfelelő oldékonysággal, nem tudtam elvégezni.

Kísérleti módszer

A SCHIFF-bázisokat a komponensek etanolos oldatának összeöntésével állítottam elő. Tisztaságukat etanolból történt átkristályosítás után op. alapján ellenőriztem. Az alkalmazott sók, és abs. etanol p. a. tisztaságúak voltak. A méréseket Spektromom 201 spektrofotométerrel, szobahőmérsékleten végeztem.

Összefoglalás

A 2- és 4-oxi-benzál-anilinek etanolos oldatának elnyelési színeképében tapasztalható elősáv intenzitása, sók hatására jelentősen emelkedik. A sávintenzitás növekedése a sókoncentráció lineáris függvénye. Sóoldatok elegyében a komponensek hatása additive tevődik össze. Az anilingyűrűn különböző szubsztituenseket tartalmazó SCHIFF-bázisoknál, NaI által kiváltott sávemelkedés annál jelentősebb, minél nagyobb az azometin – nitrogén elektronsűrűsége. A kísérleti eredmények alapján feltételezhető, hogy a nevezett sóhatást a diszszociálatlan sómolekuláknak a SCHIFF-bázis-etanol asszociátumokra kifejtett polarizáló hatása okozza.

IRODALOM

- [1] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat, (1965).
- [2] M. D. COHEN, Y. HIRSHBERG, G. M. J. SCHMIDT: Hydrogen Bonding London, p. 293 (1959).
- [3] NAGY P.: Szegedi Ped. Főisk. Évk. 185 (1961).
- [4] A. KISS, P. CSOKÁN, G. NYÍRI: Z. Phys. Chem. A. 190, 65 (1942).

О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ, ВЫСТУПАВШЕГО В АБСОРЦИОННОМ СПЕКТРЕ БАЗ-Schiff

Воздействие солей на влияние растворителя

П. Надь

Интенсивность предного полоса, испытанного в спектре этанолого раствора 2-и 4-окси бензал-анилинов под влиянием солей значительно повышается. Рост интенсивности полоса является линейной функцией концентрации соли. Воздействие компонентов в смеси раствора солей составляет аддитивно. На анилиновом кольце у баз-Schiff содержащих различные субституенты повышение полоса, вызванное с NaI является функцией констант наметт σ субституентов. На основе данных исследований предполагается что указанное воздействие соли проявляется от поляризованного влияния, оказанного недиссоциированными молекулами солей на ассоциативности этанола-баз-Schiff.

ÜBER DIE IM ABSORPTIONSSPEKTRUM DER SCHIFF-BASEN AUFTRETENDE LÖSUNGSMITTELWIRKUNG, III.

Der Einfluss von Salzen auf die Lösungsmittelwirkung

Von

P. NAGY

Die Intensität der im Absorptionsspektrum der aethanoligen Lösung der 2- und 4-oxi-Benzal-aniline zu beobachtenden Vorbande wird durch Salze wesentlich erhöht. Die Zunahme der Bandenintensität ist eine lineare Funktion der Salzkonzentration. In Salzlösungsgemischen ist die Wirkung der Komponenten additiv zusammengesetzt. Bei den am Anilinring verschiedene Substituenten enthaltenden SCHIFF-Basen ist die mittels NaI ausgelöste Bandenerhöhung die lineare Funktion der HAMMETT'schen σ -Konstante der Substituenten. Die experimentellen Ergebnisse lassen annehmen, dass die erwähnte Salzwirkung durch die von den nichtdissoziierten Salzmolekülen auf die SCHIFF-Basen-Aethanolassoziante entfaltete polarisierende Wirkung verursacht ist.